

동전기력 복원공정 적용에 따른 세립토양의 전기화학적 특성 변화

고 석 오*

경희대학교 토목건축공학부, 환경연구센터

Electrochemical Characteristics of Fine Soils in the Application of Electrokinetic Remediation

Seok-Oh Ko*

Department of Civil Engineering, Environmental Research Center, Kyunghee University

ABSTRACT

Overall objective of this study was to evaluate the electrochemical characteristics of fine soils during the electrokinetic(EK) remediation. Zeta potential of kaolinite as a function of solution pH and surfactant concentration was investigated to make a relationship with electroosmotic flow direction and rate. During the EK experiments, pH of pore solution, electroosmotic permeability(k_e), electric conductivity(σ_e), and voltage distribution was measured, respectively.

The point of zero charge(PZC) of kaolinite was estimated to be about 4.2 and the zeta potential of kaolinite above PZC was more negative as solution pH increased. Sorption of surfactants on the kaolinite altered the zeta potential of kaolinite, resulting from the variation of electrochemical characteristics of kaolinite surface. As the EK experiment progressed, low pH was predominant over most of the kaolinite specimen and thus resulted in very low mass and charge flow. The k_e and σ_e was also affected by the variation of voltage drop across the EK column with time. Results from this study implied that zeta potential of kaolinite affected by the pH variation of pore solution and voltage distribution in soil column played important role in

* Corresponding author : soko@khu.ac.kr

원고접수일 : 2002. 4.15 게재승인일 : 2002. 8. 8

the determination of mass and charge flow during EK process. It was also suggested that pH adjustment or addition of suitable sorbates could alter the electrochemical characteristics of soil surface and thus maintain high mass and charge flow rate with time.

Key Words : Electrokinetic(EK) Remediation, Electroosmotic flow, Electric conductivity, Voltage distribution, pH distribution

요 약 문

본 연구의 목적은 토양입자에 대한 전기화학적 특성을 평가함으로써 동전기 기술을 실제 현장에서 적용 시, 오염물을 효과적으로 제거하기 위한 최적 운전방법이나 인자를 도출하는 것이다. 토양입자의 제타포텐셜을 토양용액의 pH와 계면활성제의 농도에 대하여 측정하여 전기삼투압적 흐름방향 및 흐름율과의 관계를 분석하였다. 동전기 실험동안, 전기삼투압 투과율(k_e), 전기전도도(σ_e) 및 전압분포에 대한 측정을 실시하였다.

Kaolinite의 PZC는 4.2정도로 측정되었으며 pH가 증가할수록 제타포텐셜 값은 점점 음의 값이 증가하는 경향을 나타내었다. 주입된 계면활성제 또한 토양 표면의 전기화학적 특성에 영향을 주어 제타포텐셜 값을 변화시키는 결과를 나타내었다. 동전기 실험이 진행되는 동안, 토양시료의 대부분에 걸쳐 낮은 pH 값을 나타내었으며 이로 인하여 용액과 전기적 흐름이 낮아지는 결과를 초래하였다. 또한, 전압 분포도 시간에 따라 변화하여 용액과 전기적 흐름 특성에 영향을 주었다. 결과적으로, 낮은 pH에 의한 토양의 제타포텐셜 값의 변화와 구간별로 다른 전압차 분포로 인하여 용액과 전기적 흐름이 영향을 받는다는 결과를 본 연구로부터 얻었다. 효과적인 동전기 공정의 적용을 위하여 인위적인 토양 용액의 pH 조절이나 토양의 전기적 특성을 변화시키는 물질 등을 동시에 주입함으로써 오염물을 제거하는 용매의 흐름이 계속적으로 높게 유지되도록 하는 방안이 필요하다.

주제어 : 동전기적 복원, 전기삼투압 흐름, 전기전도도, 전압분포, pH 분포

1. 서 론

동전기력(electrokinetic, EK)을 이용한 복원기술은 세립자 토양에 오염되어 있는 중금속이나 용해성 유기물을 제거하는데 가장 효과적으로 적용될 수 있는 기술로서 선진국 뿐만 아니라 국내에서도 활발하게 연구가 진행되고 있다^{1), 2), 3)}. 현장에서의 복원에 있어서 EK 기술은 기존의 펌핑후 처리에 비하여 유체의 흐름을 조절할 수 있으며 투수계수가 작은 토양질에도 적용 가능하다는 장점이 있다. 최근에는 EK 기술에 의한 오염물 제거효과를 높이기 위하여 타 기술과 결합한 방법이 많이 제시되고 있다. 예로서 계면활성제를 동시에 사용하여 유기성 오염물의 용해도와 탈착성을 증가시키는 방법, 산화제를 주입하여 이동된 오염물을

2차 오염의 우려없이 바로 제거하는 방법, 미생물을 동시에 주입하여 오염물을 현장에서 제거하는 방법 등이 있다^{4), 5)}. 이러한 복합기술은 EK 기술의 기본적인 장점(즉, 유체의 흐름방향 및 속도 조절)이 유지될 때 적용가능한 것으로서, EK 기술의 적용시 토양내에서 발생하는 전기화학적 기작(mechanism)에 대한 이해가 필수적으로 수반되어야 한다.

EK 기술에 의하여 토양/지하수내 오염물을 제거하는 경우 발생하는 주된 기작은 오염물의 전기적 이동(electrophoretic mobility)와 더불어 전기삼투압 흐름(electroosmotic flow, EOF)등이 있다. 이중 EOF는 점토입자와 같은 세립 토양의 표면에서 띠고 있는 전하에 의하여 발생하는 유체의 흐름을 나타내는 것으로서 오염물의 이동을 가속화시킴으로써 복원기간

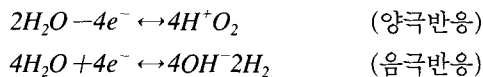
을 단축하는데 큰 역할을 하게된다. 일반적으로 이중층 이론(double layer theory)을 적용할 경우에 입자 표면으로부터 일정거리 떨어져서 이중층내에 존재하는 단면을 shear plane이라 하며 이 단면에서의 전하값을 제타포텐셜(zeta potential)이라 정의하고 있다. 토양 시스템을 단순화시킨 Helmholtz-Smoluchowski 이론에 의하여 EOF의 값은 아래 식과 같이 제타포텐셜의 함수로서 표현할 수 있다⁶⁾.

$$u_{EOF} = \frac{\epsilon \cdot \zeta \cdot E}{\mu \cdot \tau} = k_e E = k_e \frac{i}{\sigma_e}$$

여기서, E : 전기장 경사(V/m), μ : 유체의 점성도(kg/m·sec), ϵ : 유체의 permittivity(6.93×10^{10} C/V·m @298K), ζ : 제타포텐셜(V), τ : tortuosity, k_e : 전기삼투압 투과계수($m^2/V \cdot sec$), i : 전류밀도(A/m²), σ_e : 전하의 흐름을 나타내는 평균 전도도(siemens/m)이다.

또한 EK에 있어서 EOF에 의한 유체의 흐름은 주어진 전압하에서의 투과율인 k_e 의 값과 전기전도도(σ_e)에 의하여 결정할 수 있다.

오염물 제거를 위하여 EK 공정이 계속적으로 적용됨에 따라 토양내에서의 물리화학적 상태(즉, 산화환원 상태, pH 등)가 변화함에 따라 단위 길이당 전기력은 시간과 공간적으로 계속 변하며 전압차나 ζ 의 값 또한 변화하게 된다. 즉, EK 공정에 있어서 양극과 음극에서 다음과 같은 산화환원반응이 일어나며 되며 이에 따른 EOF 인자들(E, ζ)의 값이 변하게 된다.



특히, 각 전극에서의 수소와 수산화이온의 발생으로 인하여 용액의 pH변화가 크게 일어나게 되며 이로 인하여 제타포텐셜의 값에 있어서 시간별 공간별로 큰 변화를 보이게 된다. 일반적으로 pH에 의한 토양입자의 제타포텐셜 값에 대하여 많은 연구가 진행되어 왔고 대표적인 관계로서 $\zeta = -38.6 + 281e^{-0.48pH}$ 의 식이 제안되었다⁷⁾. pH 변화는 적용된 전압과 운전시

간중에 의하여 좌우되며 토양 종류별로 차이를 보이므로 EK 적용을 검토함에 있어서 반드시 위와 같은 관계식을 규명할 필요가 있다. 또한 토양에 흡착된 오염물의 제거율을 증가시키기 위하여 최근에는 계면활성제와 같은 용해도 또는 탈착율 증가물질을 주입하여 EK 공정과 동시에 사용하는 기술이 보고되고 있다. 그러나 계면활성제와 같은 물질의 주입에 따른 토양의 특성변화와 투과율 변화에 대한 연구가 거의 없는 실정이다.

결과적으로, 여러 조건에서 오염물의 이동 및 제거에 중요한 역할을 하는 토양의 전기화학적 특성과 투과율 값들이 시간과 공간적으로 어떻게 변화하는가에 대한 기초적인 연구가 필요하다. 따라서 본 연구에서는 EK 공정의 적용시 토양에서 발생하는 pH 변화, 전하의 흐름, 투과율 변화등과 같은 전기화학적 특성을 분석하였다. 본 연구의 결과는 실제 토양/지하수내 오염물의 효과적 제거를 위한 EK 공정의 운전방법 결정에 기초자료로 쓰일 수 있다.

2. 실험장치 및 방법

2.1 시약 및 재료

연구에 사용된 토양은 Sigma사에서 구입한 Kaolinite를 사용하였고 BET측정(Quantasorb Jr. analyzer)에 의한 비표면적은 $14.3 \pm 0.2 m^2/g$ 로 분석되었다. 유기오염물의 제거에 많이 사용되는 계면활성제로는 음이온 계면활성제인 sodium dodecyl sulfate(SDS)와 비이온성 계면활성제인 polyoxyethylene (20) sorbitan monooleate(상품명: Tween 80)를 구입하여 정제과정을 거치지 않고 사용하였다.

2.2 실험방법

(1) 제타포텐셜 분석

Kaolinite 입자의 제타포텐셜 측정을 위하여 Zetaplus 분석기(Brookhaven Instrument)를 사용하였다. 입자의 농도를 $10^3 \sim 10^5 g/L$ 로 준비하여 분

석용 큐벳에 넣은 후 값을 측정하였다. pH 변화에 따른 제타포텐셜 측정을 위하여 Kaolinite 용액을 HCl 이나 NaOH를 이용하여 pH를 조절하였다. Kaolinite의 제타포텐셜에 미치는 계면활성제의 영향을 조사하기 위하여 각각 농도가 다른 계면활성제 용액과 Kaolinite를 혼합하여 흡착평형에 도달되도록 한 후 용액의 일부분을 채취하여 제타포텐셜 분석에 사용하였다.

(2) EK 실험

EK 실험을 위하여 일정전압 공급기(Tektronix CPS 250), 전류측정기(Elenco M-1000B)를 사용하였으며 토양컬럼 단면별 전압분포 분석을 위해 멀티미터(Tektronix DM254)를 사용하였다. 전극은 platinum전극을 사용하였다. EK 실험을 위한 컬럼은 직경 25mm, 길이 100mm의 유리로 제작(ACE Glass, Inc)하였고 컬럼의 일정간격으로 Port를 설치하여 전압차를 측정하였다. 양극과 음극부에는 발생된 가스가 빠져나가도록 Port에 연결된 관을 설치하였고 수위가 동일하게 유지되도록 하여 압력차에 의한 흐름을 방지하였다. 자세한 EK 실험장치는 참고문헌에 자세히 나타내었다⁹. EK 실험을 위한 Kaolinite는 토양 용액(300g/L)을 9000rpm에서 30분간 원심분리하여 사용하였고 이때의 수분함량은 45~50%로 유지되었다. 다음 단계로서 토양 일부를 컬럼에 넣은 후 공기 제거를 위하여 tapping을 실시하였고 계속해서 동일한 순서로 컬럼을 충전하였다. 토양의 특성치인 밀도, 간극율 및 투과율은 각각 1.26g/cm³, 0.53과 1.36 × 10⁻¹⁰cm²으로 측정되었다.

EK 실험조건은 Table 1에 나타내었다. 적용된 전압은 각각 5V와 14V로 하여 실제 토양컬럼에 대한

전압차가 각각 1.3V와 5V가 되도록 하였다. 전해질 용액은 이온강도가 0.01M이 되도록 NaCl 과 Na₂CO₃를 사용하였다. 실험이 진행되는 동안 시간별로 각 단면에서의 전압차를 측정하였고 컬럼에 흐르는 전류를 측정하였다. 실험이 종료된 후에는 양쪽에서의 용액에 대한 pH를 측정하였다. 또한 각 토양 sample 을 단면별로 자른 후 50mL 튜브에 넣어 9000rpm, 30분간 원심분리하여 상등액을 채취하여 토양 공극내 용액의 pH를 측정하였다.

3. 실험결과 및 토의

3.1 Kaolinite의 제타포텐셜

Fig. 1에 pH의 함수로서 측정된 Kaolinite의 제타포텐셜 값을 나타내었다. Kaolinite의 PZC(point of zero charge)의 값은 pH가 약 4.2일 때 나타났으며 이 값은 문헌 값과 거의 일치하고 있다⁷. 용액의 pH가 PZC보다 적은 경우에는 그림에서 보는 바와 같이 Kaolinite의 제타포텐셜은 양의 값을 가짐을 보여주고 있어서 Kaolinite의 표면 전하가 (+)를 띠고 있음을 의미하고 있다. 반면에 용액의 pH가 증가할수록 Kaolinite의 제타포텐셜은 음의 값이 더욱 커짐을 보여주고 있다. 이러한 결과는 Kaolinite 표면의 hydroxyl group(S-OH)에서 수소가 떨어짐으로써 표면은 (-)전하를 띠게 됨을 의미하고 있다.

Kaolinite의 제타포텐셜에 대한 계면활성제의 영향을 Fig. 1에 나타내었다. 음이온 계면활성제인 SDS가 흡착된 경우의 값은 흡착되지 않은 경우에 비하여 더 음의 값이 증가됨을 보여주고 있다. 이는 Kaolinite 입자표면의 기존의 음전하와 함께 SDS head group

Table 1. Experimental Parameters for Phenanthrene Removal by EK Operation

EK exp.	Voltagea(V)	Purging solution	Duration(days)	Initial pH
1	5(1.3)	NaCl	6	6.0
2	14(5)	NaCl	6	6.0
3	14(5)	Initially NaCl; then Na ₂ CO ₃ after 4days	8	4.0

* Total applied voltage. The values in parentheses were the applied voltage across the kaolinite specimen.

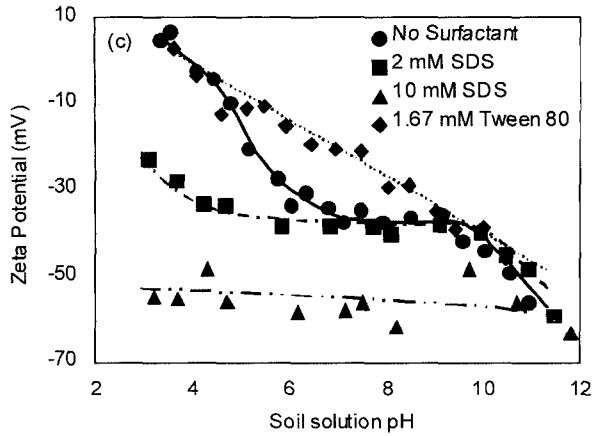


Fig. 1. Zeta potential of kaolinite as a function of pH and surfactant dose.

의 음전하가 흡착됨으로써 보다 큰 음의 값을 보이고 있는 것으로 판단된다. 또한 PZC 이하의 pH값에서도 SDS의 흡착으로 인하여 전체적으로 Kaolinite의 표면 전하가 음의 값으로 바뀌었음을 Fig. 1으로부터 알 수 있다. Kaolinite 용액에 SDS를 2mM 넣은 경우, pH 8 이하에 대해 제타포텐셜 값은 더욱 낮은 값을 보여주고 있어 SDS의 영향이 큼을 알 수 있고, pH 8 이상에서는 큰 차이를 보이지 않아 이 pH 영역에서는 SDS의 흡착이 상대적으로 잘 일어나지 않아 SDS의 영향이 미미함을 보여주고 있다. 높은 농도의 SDS(10mM)을 넣은 경우에는 제타포텐셜 값은 아주 낮은 음의 값을 보이고 거의 일정하게 유지됨을 보여주고 있다. 이러한 결과로부터 Kaolinite 표면이 SDS로 인하여 포화됨으로써 용액의 pH와 무관하게 낮은 제타포텐셜 값을 보인다고 판단된다. 비이온성 계면활성제인 Tween 80을 넣은 경우에는 Kaolinite의 제타포텐셜 값은 pH가 증가함에 따라 감소하게 되나 순수한 Kaolinite에 비해서는 적은 감소정도를 보여주고 있다. 이러한 현상은 pH가 5~9의 범위에서 두드러지게 나타나며 pH 9 이상에서는 제타포텐셜 차이가 크지 않아 Tween 80이 Kaolinite에 미치는 영향이 미미해짐을 알 수 있다.

계면활성제에 의한 Kaolinite의 제타포텐셜 변화 영향을 보다 자세히 살펴보기 위한 실험결과를 Fig. 2

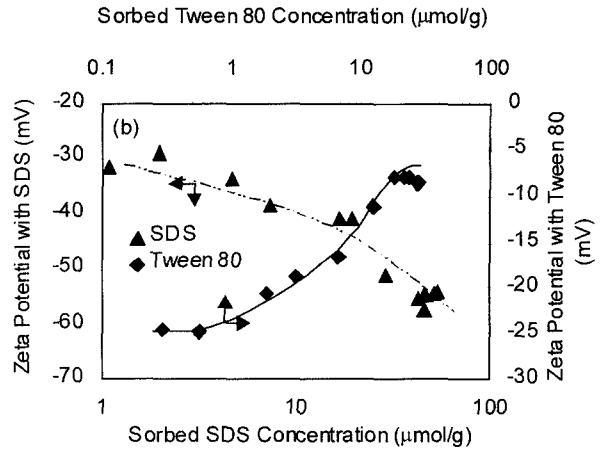


Fig. 2. Zeta potential of kaolinite expressed in terms of sorbed surfactant concentrations(pH = 4.6).

에 나타내었다. SDS의 흡착농도가 크지 않은 경우에는 Kaolinite의 제타포텐셜 변화는 그리 크지 않았으나 SDS 흡착량이 증가하여 Kaolinite 표면에 응집체(hemimicelle 또는 admicelle)를 형성함에 따라 더욱 음의 값이 증가하는 결과를 보여주고 있다. 계속하여 SDS 양이 증가하는 경우에는 Kaolinite 표면이 SDS로 인하여 포화됨으로써 거의 일정한 값으로 보여주고 있다. Fig. 2에 나타난 바와 같이 Tween 80에 의한 Kaolinite의 제타포텐셜은 SDS의 경우와는 반대로 흡착량이 증가할수록 값이 양의 값으로 증가함을 보여주고 있다. 이러한 결과는 Kaolinite 표면에 형성된 Tween 80의 응집체가 입자의 전단면(shear plane)의 위치를 바꿈으로써 Kaolinite 입자의 이동성을 낮추었기 때문이라고 판단된다⁶⁾. 결과적으로 계면활성제와 같은 물질을 주입하여 토양입자 표면의 제타포텐셜을 인위적으로 변화시킴으로써 오염물의 효과적 제거를 위한 용매의 흐름을 조절할 수 있는 방안이 EK 적용 시 고려될 수 있다.

3.2 EK 컬럼내 pH 분포

용액의 pH는 윗절에서 살펴본 바와 같이 토양의 전하(제타포텐셜)를 결정하는데 중요한 역할을 하게 된다. EK 실험 시 Kaolinite 토양의 각 단면에 대한

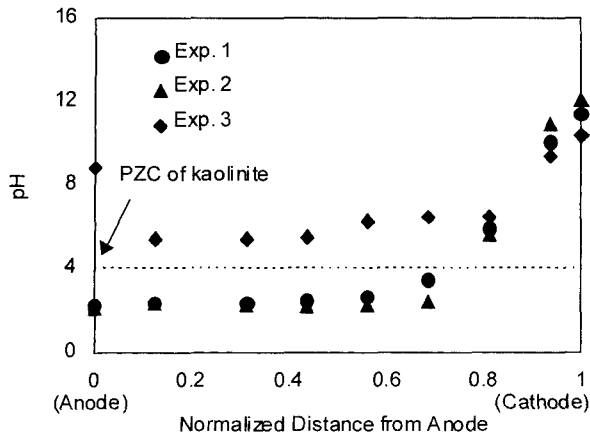


Fig. 3. Distribution of pH at the end of EK experimental run.

pH 분석결과를 Fig. 3에 나타내었다. 실험 1, 2에서는 공극내 용액 pH가 양극 근처에서 pH 2인 산성을 보이며 음극 근처에서는 pH 12 정도인 알칼리성을 보이고 있다. 이는 물의 전기분해에 의하여 각 전극에서 발생된 수소 및 수산화이온에 의한 것이며 각 이온의 이동에 의하여 토양 단면의 pH가 결정된다. 수소이온의 이동성은 수산화이온에 비하여 큰 값을 가지므로 Fig. 3에서 보는 바와 같이 전체 EK 컬럼의 대부분이 낮은 pH 값을 보여주고 있으며 음극 근처 영역(양극으로부터의 거리 0.8)에서부터 pH 값이 급격히 증가함을 보여주고 있다. EK 실험을 4일간 진행한 후 Na₂CO₃ 완충용액을 사용하여 양극 영역의 pH를 9 정도로 유지한 경우의 토양내 pH 분포는 Fig. 3에 나타난 바와 같이 점차적으로 증가하여 실험 종료시에는 대부분 영역에서 pH 6 정도의 값을 유지하였다. EK 실험 초기부터 Na₂CO₃ 완충용액을 사용한 경우도 마찬가지로 양극에서 발생된 수소이온의 중성화(neutralization)에 의하여 중성 이상의 pH값을 보여주고 있다⁶⁾. 이러한 결과로부터 EK 적용 시 적절한 완충용액을 사용함으로써 토양 공극내 용액 pH 및 용액의 흐름방향을 조절할 수 있다고 판단된다.

3.3 전기삼투압 흐름

EK 실험 시 0.01M NaCl을 사용한 경우 EOF의

누적량은 Fig. 4에 나타난 바와 같다. 실험 1, 2의 경우는 적용된 전압을 제외하고 동일한 조건에서 실험을 수행하였다. 실험 2의 경우, 상대적으로 큰 전압을 적용한 결과, 음극영역으로 흐른 EOF 양은 실험 1에 비하여 큰 값을 보여주고 있다. 이는 Ohm의 법칙에 의하여 큰 전압은 이온의 흐름을 나타내는 전류를 증가 시킴으로써 결국 수화된 물분자의 흐름을 가속화시키는 결과에 기인한 것으로 판단된다. 시간에 따른 EOF율은 곡선의 경사로부터 알 수 있으며 시간이 경과함에 따라 토양의 전기화학적 특성이 변화하기 때문에 EOF율은 점차적으로 감소하는 값을 보이고 있다. 즉, 실험 1, 2의 경우, 각각 초기의 EOF율은 5.1mL/day(속도 1.4cm/day)와 13.6mL/day(속도 3.9cm/day)에서 실험종료 시 약 2.13mL/day(속도 0.6cm/day)와 4.9mL/day(속도 1.3cm/day)로 감소하였다. 이 결과로부터 시간에 따른 pH 변화(산성화)와 이에 따른 토양입자의 제타포텐셜 증가에 따라 EK 운전의 효율이 점차 감소하는 결과를 초래하게 된다. 따라서 EK 운전을 장기간 유지하는 것이 반드시 오염물의 제거효과를 계속적으로 증가시킨다고 평가할 수는 없다는 것을 의미하고 있다. 실험 3은 EK 실험을 4일간 지속시킨 후 Na₂CO₃ 완충용액을 사용한 경우의 결과이다. 초기에는 EOF율이 계속적으로 감소하다가 완충용액이 사용된 이후부터 EOF율은 다시 증가함으로써 Na₂CO₃에 의한 토양 pH의 완충작용이 EOF에 있어서 중요한 역할을 하고있다는 것을 보여주고 있다. 실험 3의 경우, 실험 2와 같은 전압을 적용하였음에도 불구하고 초기의 EOF양은 상대적으로 낮은 값을 보이고 있다. 이는 실험 3에 사용된 토양의 초기 pH가 4.0정도로서 실험2에 사용된 것의 6.0에 비하여 낮은 값을 보이기 때문이라 사료된다. 토양용액의 pH는 토양입자의 제타포텐셜에 큰 영향을 미치며⁶⁾ 결국 서론부분에 나타난 Helmholtz-Smoluchowski식에 의하여 토양의 EOF에 직접적인 영향을 미치게 된다. 따라서 높은 pH를 가진 토양용액은 큰 음의 값인 제타포텐셜을 가지며 결국 빠른 EOF 흐름을 보이게 된다.

시간에 따른 EOF 변화를 구체적으로 평가하기 위

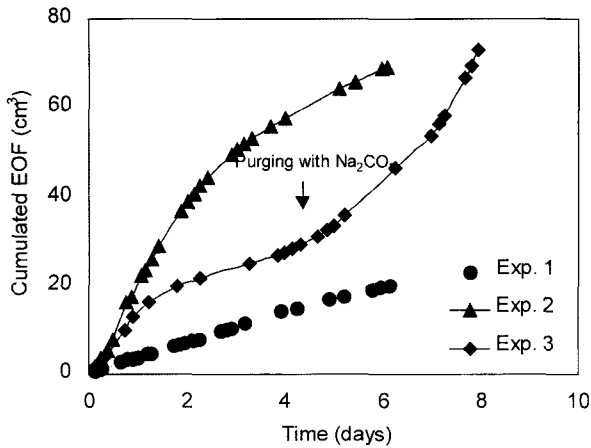


Fig. 4. Measured cumulative EOF with time for kaolinite sample using different purging solutions and applied voltages.

하여 용액의 전기삼투압적 투과율 (k_e)을 이용할 수 있다. 즉, k_e 의 값은 서론 부분에 설명한 바와 같이 EOF와 토양내 전압차를 이용하여 구할 수 있으며 시간별 토양의 전기화학적 변화에 따른 토양내 용액의 흐름특성을 대표하는 값이다. Fig. 5에 실험 1, 2, 3에 대한 시간별 k_e 값들을 나타내었고 이 값들은 문헌상의 값들과 유사한 범위를 보이고 있다⁹⁾. 실험 1, 2, 3에 대한 k_e 값들은 초기에 증가한 값을 보이다가 시간

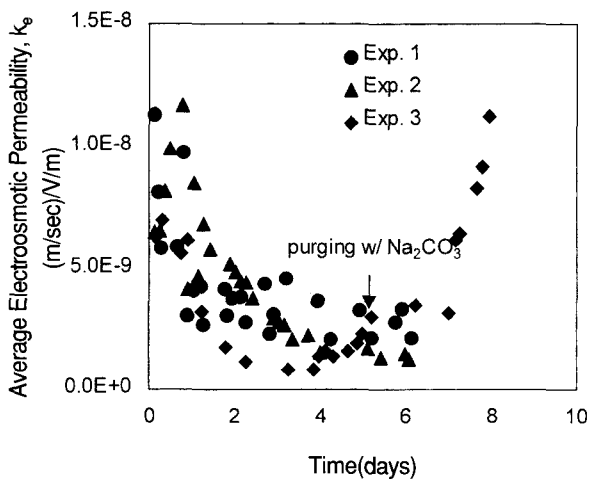


Fig. 5. Measured average electroosmotic permeability for kaolinite sample.

에 따라 점진적으로 감소하는 경향을 보이고 있다. 실험 1, 2의 경우에는 k_e 값들은 계속적으로 감소하여 아주 낮은 투과율을 보이고 있어서 EOF에 대한 pH의 영향을 나타내고 있으며 지속적인 EK 공정의 운전은 흐름이 중단되거나 역방향으로 흐르게 됨을 판단할 수 있다. 반면에, 4일후에 Na_2CO_3 완충용액을 사용한 실험 3의 경우에는, 감소하던 k_e 값들이 시간에 따라 점차 증가하는 경향을 보여주고 있어서 완충용액에 의한 pH의 중화작용과 이에 따른 토양입자의 (-)인 제타포텐셜의 증가로 인하여 용액의 흐름을 계속적으로 유지시켜 줌을 알 수 있다.

3.4 전하의 흐름

평균 전기전도도인 σ_e 는 토양컬럼의 전압차와 전류 밀도를 사용하여 구할 수 있으며 결과치를 Fig. 6에 나타내었다. Ohm의 법칙에 따라 실험 1의 경우 2에 비하여 낮은 전압을 적용함에 따라 낮은 전하흐름을 보여주고 있다. 전하의 흐름은 일반적으로 용액의 흐름인 EOF와 직접적인 관계를 가지므로 시간에 따른 변화가 유사한 경향을 보이고 있다. 즉, 토양 공극내 pH가 시간에 따라 낮아짐에 따라 σ_e 또한 시간에 따라 감소하는 경향을 보이고 있으며 완충용액이 사용된 실험 3의 경우는 감소하던 σ_e 가 다시 증가하는 경향을 보이고 있다.

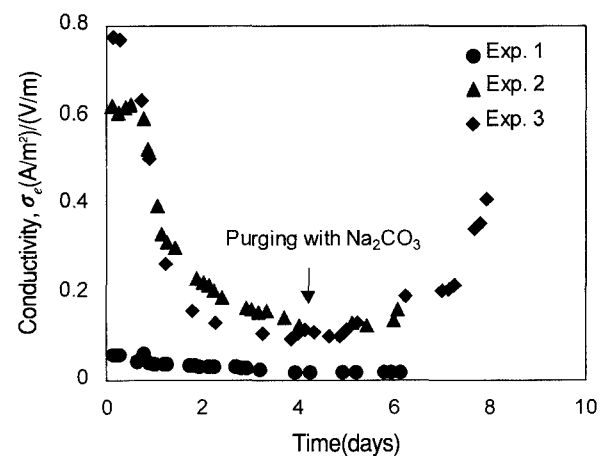


Fig. 6. Charge flow rate expressed as average electrical conductivity.

3.5 토양내 전압분포

EK 컬럼내 토양을 통한 전압의 분포는 각 단면별로 설치된 전극을 통하여 측정하였으며 결과를 실험 2에 대하여 Fig. 7에 나타내었다. 참고로 실험 1의 경우도 실험 2와 거의 동일한 결과를 보여주고 있다. 토양시료는 그림에 나타난 바와 같이 양극으로부터 0.3과 0.7의 단위길이에 위치하고 있다. EK 실험이 시작할 때 양극, 음극과 토양시료를 포함한 전체 컬럼의 전압은 직선적 분포를 보이고 있어서 초기의 전기적 흐름은 주로 0.01M의 NaCl의 공극 용액에 의해 이루어지며 토양시료의 전기적 특성이 균질하게 유지되었음을 알 수 있다. 이러한 전압 분포는 EK 실험이 진행됨에 따라 Fig. 7에 나타난 바와 같이 양전극 (anode)와 Kaolinite 사이(즉, 0.0에서 0.5 단위길이 사이)의 전압차는 시간에 따라 감소함을 보여주고 있다. 유사하게 음극(cathode) 근처의 전압차 또한 시간에 따라 감소함을 보여주고 있다. 이러한 현상은 참고문헌⁷⁾에 나타난 바와 같이 음극 근처에서는 전기영동(electrophoresis)에 의해 이동된 양이온(Na^+)이 축적되고 양극 근처에서는 음이온(Cl^-)이 축적되어 전하의 불균형(charge imbalance)을 초래하게 된다. 그러나 이러한 불균형은 음극에서 일어나는 물의 전기분해에 의해 OH^- 이온에 의해 전기적 중성화(electroneutrality)가 만족된다. 결과적으로 이온의 총농도는 증가하게 됨으로써 음극 근처에서의 전기전도도는 초기치에 비하여 증가하게 되어 결국 전압차가 감소하는 경향을 보이게 된다. 양극에서도 동일한 반응에 의해 전압차가 감소하게 된다. 반면에, 토양시료 내에서는 음극쪽으로 약간 치우친 영역(단위거리 0.55 근처)에서는 가장 큰 전압차를 보여주고 있다. 양극과 음극에서 발생된 H^+ 와 OH^- 이온은 반대 전하의 전극 방향으로 이동하게 되며 양 이온은 결국 컬럼내에서 마주치게 되어 물을 형성하는 반응이 일어나게 된다. 따라서 이 영역에서의 pH는 중성값을 띠게되며 각 이온의 농도는 최소의 값을 띠게 됨에 따라($1 \times 10^{-7} \text{mol/L}$) 최소의 전기전도도를 띠게 되며 결국 가장 큰 전압차를 보이게 된다고 설명할 수 있다. 결과적으로

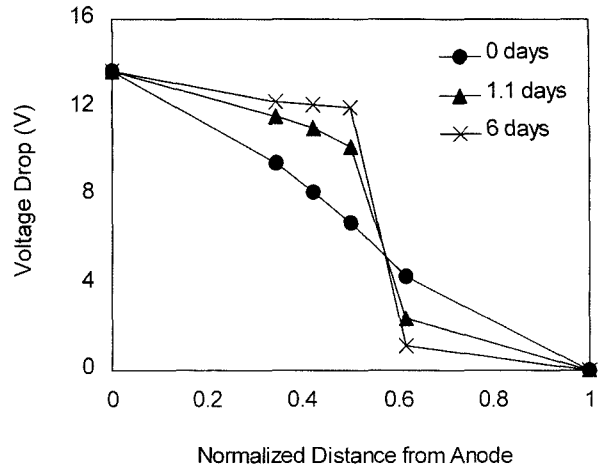


Fig. 7. Measured voltage distribution for experiment 2 as a function of operation time.

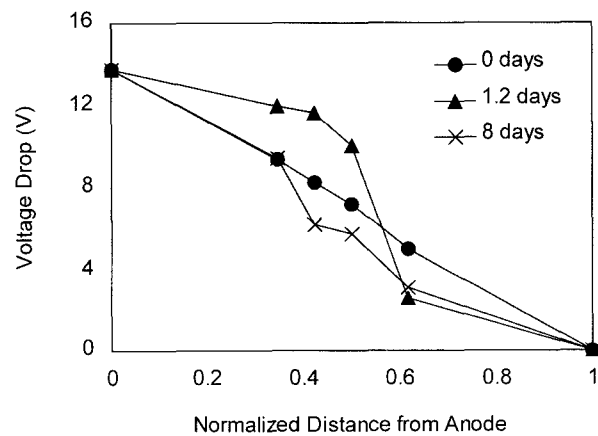


Fig. 8. Measured voltage distribution for experiment 3 as a function of operation time.

시간에 따라 최대의 전압차를 보이는 영역이 형성됨에 따라 전체적인 용액과 전하의 흐름은 이 영역에 의해 제한되는 결과를 초래하고 결국 시간이 경과함에 따라 감소한 값을 보이게 된다는 것을 알 수 있다.

실험 3에 대한 전압분포는 Fig. 8에 나타내었다. 초경 NaCl 용액을 사용한 경우 실험 2와 동일한 전압 분포(1.2 days)를 보이나 완충용액을 사용한 8일후의

전압차는 다른 분포를 보이고 있다. 즉, 수소이온에 의해 산성화된 양극 영역은 완충 이온(CO_3^{2-} 와 HCO_3^-)에 의해 중화되어 이온의 축적이 일어나지 않아 전압차가 감소하지 않는 결과를 보인다. 컬럼내에서의 전압차는 전체 토양 영역에서의 pH가 완충용액에 의해 중성에 가까운 값을 보임에 따라 실험 초기보다는 전압차가 크고 일정한 전압차를 보이고 있다.

4. 결 론

동전기 (EK) 공정을 사용하여 세립자의 토양이나 지하수에 존재하는 다양한 종류의 중금속과 유기오염물을 제거할 수 있으며 최근에는 보다 효과적인 오염물의 제거를 위하여 계면활성제, 완충용액 및 미생물이나 산화제등을 동시에 주입하는 기술에 대한 연구가 활발하게 진행중이다. 따라서 토양의 환경조건 변화에 따른 전기화학적 특성변화를 기초적으로 평가할 필요가 있으며 얻어진 결과를 이용하여 보다 적극적인 EK 기술의 개선방법을 도출할 수 있다. 본 연구에서는 이러한 토양의 전기화학적 특성에 대한 기초적 연구를 수행하였고 결과적으로 EK 기술을 적용하는 동안 발생하는 토양 공극내 용액의 낮은 pH로 인한 토양표면의 제타포텐셜이 (+)값으로 증가와 물분자의 형성반응으로 인한 토양내에서의 급격한 전압차의 발생으로 인하여 용매 및 전하의 흐름이 시간이 경과할수록 감소되는 현상을 관측하였다. 세부적인 연구결과를 아래와 같이 요약하였다.

- 1) 시험에 사용된 Kaolinite의 PZC는 4.2의 값을 보였으며 토양용액의 pH 변화에 따른 토양 입자의 제타포텐셜 변화는 수소이온의 표면의 흡착/탈착을 통하여 토양표면의 전하가 변함에 따라 값이 (+)가 증가하거나 (-)값이 증가하는 경향을 보이고 있다.
- 2) 계면활성제가 토양입자의 표면에 흡착됨에 따라 토양자체의 전하 특성을 바꾸거나 추가적인 전하로 작용함을 관측하였다. 이러한 결과로부터 토양표면의 전하를 조절하기 위하여 계면활성제를

효과적으로 적용할 수 있다는 결과를 얻었다.

- 3) 물의 전기분해에 의하여 양극과 음극에서 형성된 H^+ 와 OH^- 이온에 의하여 각 전극근처의 pH는 각각 2.0과 12.0정도의 값을 나타내었다. EK 컬럼내 토양의 pH분포는 상대적으로 빠른 H^+ 이온의 이동으로 인하여 양극에서부터 총 컬럼길이의 0.8배의 거리에까지의 pH 값은 2.0정도의 낮은 값을 보였다. Na_2CO_3 완충용액을 사용한 경우 토양내 pH 분포는 6.0 정도의 값을 유지하였다.
- 4) EK 적용시 전기삼투압 흐름(EOF)는 시간에 따라 점차 감소하였으며 pH의 감소에 따라 토양의 제타포텐셜이 (+)값으로 증가함에 기인되는 것으로 판단된다. 이론적으로는 pH값이 토양의 PZC 값 이하일 경우, EOF 방향은 양극쪽이지만 실제로는 유량이 크게 감소한 상태로 음극 방향으로의 흐름을 보여주었다. 따라서 토양 종류에 따른 EOF 흐름방향이나 속도에 대한 추가적 연구가 필요하다고 판단된다. EK 양극에 완충용액을 사용한 경우 토양내 pH 분포가 6.0 정도로 유지됨에 따라 토양의 제타포텐셜이 (-)값으로 증가함으로써 EOF 흐름이 다시 증가됨을 관측하였다.
- 5) 전기삼투압적 투과율 (k_e)과 전기전도도인 σ 값의 시간별 변화 또한 EOF와 같이 토양공극내 pH가 시간에 따라 낮아짐에 따라 감소하였고 완충용액이 사용된 경우는 다시 증가하는 경향을 보였다.
- 6) 전극 근처에서의 전압분포는 시간에 따라 누적된 이온농도의 영향에 의하여 전압차가 감소하였다. 토양내의 전압분포 또한 강산성이나 강알카리 영역에서는 낮은 전압차를 보였으나 H^+ 와 OH^- 이온이 반응하여 물분자를 형성하는 영역에서는 낮은 이온농도로 인하여 급격한 전압차를 나타내었다. 완충용액을 사용한 경우, 토양 대부분 영역에서의 pH가 일정함에 따라 전압차 또한 일정한 분포를 나타내었다.

참 고 문 헌

1. Reddy, K.R.; Xu, C.Y.; Chinthamreddy, S., "Assessment of electrokinetic removal of heavy metals from soils by sequential extraction analysis", *J. of Hazardous Materials*, 84(2-3), 279-296(2001).
2. 한상재, 김수삼, "중금속 오염토의 Electrokinetic 정화 처리시 pH 발현과 납 제거의 전극간 특성", 한국지하수토양환경학회지, 6(4), 13 ~23(2001).
3. 김계남 김길정 손종식 배상민 오원진, "초산을 이용한 동전기적 방법에 의한 코발트 오염 토양 복원", 한국지하수토양환경학회지, 6(1), 13 ~21(2001).
4. Ko S.-O., Schlautman M.A. and Carraway E.R. "Cyclodextrin-Enhanced Electrokinetic Removal of Phenanthrene from a Model Clay Soil," *Environ. Sci. & Technol.*, 34(18), pp. 1535-1541(2000).
5. Fang Y., Al-Abed S.R., and Kukainis V.R. "Quantification of Products from Electrochemical Dechlorination of Trichloroethylene Using Granular-Graphite electrodes, Preprints of Extended Abstracts in 223rd National Meeting & Exposition, American Chemical Society(2002).
6. Hunter R.J. Zeta Potential in Colloid Science, Academic Press, New York(1981).
7. Eykholt G.R. and Daniel D.E., "Impact of system chemistry on electroosmosis in contaminated soil", *J. of Geotech. Engr.*, 120(5), 1994.
8. Sposito G. The Chemistry of Soils, Oxford University Press, New York(1989).
9. Mitchell J.K., Fundamentals of Soil Behavior, 2nd edition, John Wiley & Sons, Inc., New York(1993).
10. Jacobs R.A., Sengun M.Z, Hicks R.E., and Probst R.F., "Model and experiments on soil remediation by electric fields", *J. Environ. Sci. Health. A29*, 1933-1955(1994).